

抄紙条件が紙の特性に与える影響

(1) 抄紙

1. 総論

実際の工場で製造される紙の物理的諸性質を実験室的に把握するためには、実験室でパルプから手抄きシートを作製し、そのシートの物理的性質を測定する方法が採られている。手抄きシートの作製手順は、実際の製紙工程にできるだけ近くなるように以下のようなフローシートで示される。

パルプ試料→離解→脱水→叩解→希釈→(添加剤の添加)→抄紙→プレス脱水→乾燥

1-1 離解(disintegration)

通常のパルプシートは乾燥状態なので水中で機械的にほぐして1本1本の繊維にする必要がある。また、湿潤パルプでも繊維同士の塊をほぐすためにこの離解処理を行う。装置は標準離解機を用い、パルプ濃度 1.5%、湿潤パルプでは 1500rpm 程度で5分間攪はんする。

1-2 叩解(refining or beating)

叩解は製紙工程の中でも重要であり、紙の物性に大きく影響する。パルプ懸濁液にPFIミルなどを用いて機械応力を加えることにより、繊維のフィブリル化や切断、膨潤を起こさせ、繊維に柔軟性を与える。繊維に柔軟性が増すと繊維間結合面積が増加する結果、引張り強さなどの物理的性質が向上する。しかし、繊維間結合面積が増加してくると紙の不透明性は低下する。また、叩解し過ぎたパルプでは濾水度(脱水性)が下がる。従って、目的に合わせて叩解の条件を適当に選択する必要がある。

叩解をコントロールするためには、パルプの叩解の程度、すなわち外部および内部フィブリル化、短繊維化などの程度を評価する。一般的には、水が切れる速度である濾水度(freeness)や遠心機で脱水したあとにパルプが保持している水の量である保水値(water retention value)で評価する。

1-3 抄紙添加剤の添加

工業製品としての紙は手抄きシートとは多くの性質が異なり、製品の品質コントロールや操業コントロールのために多種多様の添加物が加えられている。その代表的なものは、紙への水の浸透性を抑え、発水性を付与するサイズ剤(size)、紙に不透明性を付与し、白色度を上げる填料(filler)、更にサイズ剤や填料、微細繊維等の抄紙ワイヤーから抜けてしまい易い成分をシート中に保持する役割を有する歩留り向上剤(retention aid)、その他、湿潤紙力増強剤(wet-strength resin)、乾燥紙力増強剤(dry-strength resin)等がある。代表的な酸性紙および中性紙と言われる添加剤システムを示すと、

酸性紙

サイズ剤:	ロジンサイズ(アビエチン酸等のテルペン類を主成分とする)
リテンションエイド:	硫酸アルミニウム(通称アラム)
填料:	クレー、二酸化チタン、タルク等
pH:	4.5~5.5

中性紙

サイズ剤：

アルキルケテンダイマー (AKD)、アルケニル無水コハク酸 (ASA) 等のカチオン性エマルジョン

リテンションエイド：

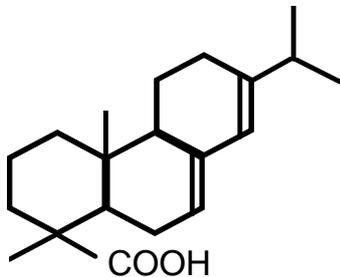
カチオン性高分子

填料：

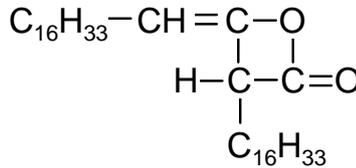
炭酸カルシウム、二酸化チタン等

pH：

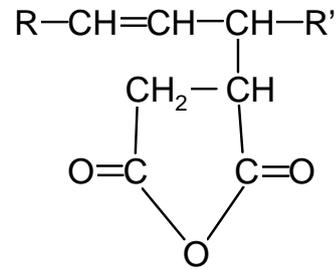
7.5~8.5



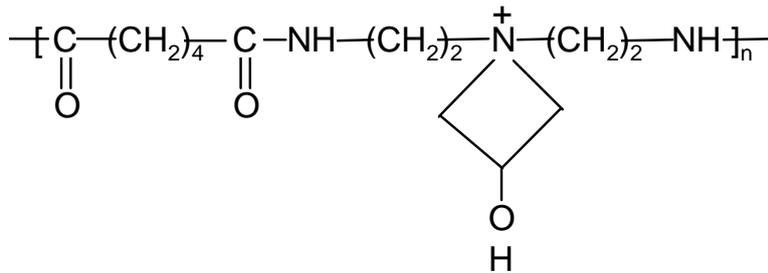
Abietic acid



Alkylketene dimer (AKD)

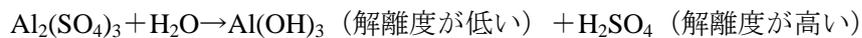


Alkylkenyl succinic anhydride (ASA)



Polyamineamide-epichlorohydrin resin (PAE)

ところで、図書の保存の問題がクローズアップされているが、これは従来のサイズ剤がロジン-アラム系であったため、長時間の図書の保存中に硫酸アルミニウムやpH制御を目的に添加される硫酸の酸性によりセルロース、ヘミセルロースが加水分解して高分子材料としての強度が低下していく(劣化)ためと考えられている。一方、中性サイズ剤と呼ばれるAKD-カチオンポリマー系ではこの劣化作用は小さい。



1-4抄紙、プレス、乾燥

標準手抄き装置を用いて面積 200 cm²、坪量(1 m²当りの絶乾重量を g で表わしたもの)約 60g/m² (本実験の場合は填料の重量を含まない)の手抄きシートを作製する。プレスによる脱水はコーチロール、油圧プレスを用い、吸水紙に水分を吸収させる。乾燥はドラム式乾燥機を用いる。

2. 実験

試料：市販広葉樹漂白クラフトパルプ

試薬：

PAE (ポリアミンアミドエピクロロヒドリン)

装置：標準離解機、PFIミル、標準手抄き装置、油圧プレス機、ドラム式乾燥機

器具：ポリエチレン製メスシリンダ(2L,500mL,100mL)、150メッシュのふるい、ポリエチレン製バケツ(1L,2L)、ポリエチレン製注射器(10mL)、モーター付攪はん機、はかり

離解操作：

- (1) 絶乾重量24gのパルプに水を加え少なくとも3時間は浸漬しておく。
- (2) この水膨潤パルプに更に水を加え、パルプ濃度1.5%にする(全量で1.6L)。
- (3) 5分間離解する。

叩解操作：

- (1) 残りの離解パルプを150メッシュのふるいにあけ、手で水を絞って全量を240gにする(パルプ濃度10%)。
- (2) 上記のパルプをPFIミルのミルハウスに入れ、その内壁に手でパルプを万遍無く押し付ける。
- (3) ロールをミルハウス内に降ろし、カバーを取り付ける。
- (4) まずミルハウスを回転させ、次にロールを回転させる。ストップハンドルを倒し、ロールを加圧状態にすると同時にカウンターのリセットボタンを押して回転数をカウントさせる。回転数は実際の1/10の値が表示される。
- (5) 回転数は10000(カウントでは1000)とする。
- (6) カウント数が予定数に達したら、ストップハンドルを戻し、無加圧にしてスイッチを切る。

注意！PFIミル使用中はロールとミルハウスが大きな慣性で回転しており、非常に危険なので、使用中は近寄らないようにすること。

PFIミルのハンドルはいっぱいまで下げてから僅かに戻す。

- (7) ロールとミルハウス内に付着したパルプを洗い流し、洗浄しておく。

添加剤の添加操作：

- (1) 叩解したパルプ(絶乾で24g分)をポリバケツ(15L)に入れ、水を加え12Lとする。このうちの半量6L(絶乾で3.75g分)を別のポリバケツに移す。パルプ濃度は0.2%となる。
- (2) 一方の紙料に、0.1%AKDエマルジョン12g(絶乾パルプに対して0.1%)を加える。もう一方の紙料には、0.1%AKDエマルジョン24g(絶乾パルプに対して0.2%)を加え、どちらもモーター付き攪はん機で5分間以上攪はんする。なお、測りとるときは、12gの代わりに12mLとしても同じとみなす。
- (3) さらに同紙料に、0.1%PAE(ポリアミンアミドエピクロロヒドリン)水溶液12g(絶乾パルプに対して0.1%)を加える。もう一方の紙料には、0.1%PAE水溶液24g(絶乾パルプに対して0.2%)を加え、どちらもモーター付き攪はん機でさらに5分間以上攪はんする。なお、測りとるときは、12gの代わりに12mLとしても同じとみなす。

	AKD添加量(%対絶乾パルプ)	PAE添加量(%対絶乾パルプ)
A.弱サイズ	0.1	0.1
B.強サイズ	0.2	0.2

抄紙操作：

- (1) 弱サイズ及び強サイズのシートを坪量約60g/m²(填料の重量分は考慮しない)のそれ

- ぞれ2枚ずつ調製する。1枚の網の面積が 200cm^2 なので、一枚当りの絶乾パルプ重量は 1.2g である。パルプ懸濁液の濃度が 0.15% であるから一枚当り 800mL の懸濁液をとる。
- (2) 3つの紙料について、ヒシヤクでよく攪はんしながら 800mL の懸濁液（紙料）をポリエチレン製メスシリンダ（ 1L ）に採取する。
 - (3) 手抄きシート装置の排水コックを閉じ、注水コックを開ける。網面を洗ってからシリンダを立てて留める。
 - (4) 給水ボタンを押し、シリンダ内に高さ数 cm の水を底部の網側から注入し、メスシリンダのパルプ懸濁液（ 800mL ）をシリンダにあける。
 - (5) シリンダ内部の刻線（網から 35cm ）まで水を満たしたら、給水スイッチを押し給水を止める。
 - (6) 多孔板を上下に6往復（2秒／往復）し、最後に引き上げる時はゆっくり上げる。
 - (7) 10秒待って排水コックを開けて排水し、排水音が消えたらシリンダを倒す。
 - (8) 手抄きシートとほぼ同じ大きさのろ紙を網の上のシートにきちんと重ねる。
 - (9) その上に厚い吸水ろ紙3枚を重ね、その上にクーチ板という金属板をのせる。
 - (10) コーチロールという金属製の重いローラーを静かにクーチ板上に置き、自動クーチボタンを押し前後に5往復させる。
 - (11) 吸水ろ紙を除き、薄いろ紙のついたままのシートを金網から注意深くはがし、乾燥プレートという金属板にシートの金網面を張り付ける。
 - (12) 薄いろ紙上に吸水ろ紙3枚を敷く。
 - (13) 以下(1)に戻り、繰り返しシートを作り、乾燥プレート、シート、薄いろ紙、吸水ろ紙3枚の組み合わせで、積み重ねる。全部で15枚のシートができる。
 - (14) 上記の積み重ねをプレス器に置く。手回しハンドルを回して加圧が始まるころまでプレートを押し付ける。ゲージの針が動き始めたら、油圧シリンダのハンドルで加圧を続け、 3.5 kg/cm^2 の圧で5分間保つ。
 - (15) 油圧を0まで下げてから手回しハンドルを回して加圧装置を上げ、シート類の重ね合わせ物を取り出す。
 - (16) 減圧してプレート類を取り出したら、薄いろ紙ごとシートを乾燥プレートからはがす。
 - (17) ドラム乾燥機のカンバス上にろ紙を下側にしてシートを置き、乾燥する。ドラム乾燥機の回転は、十分冷却してから止めるようにし、カンバスのこげるのを防ぐ。
 - (18) 乾燥した手抄きシートは、恒温室（ $20^\circ\text{C}, 65\%RH$ ）に一晚（今回は1時間程度）放置し、調湿して後の物性試験に供する。

3. 考察

★離解と叩解の違い

★サイズ剤、カチオン性高分子の役割

(2) 物性測定

1. 総論

紙は我々の日常生活と最も密接に結び付いている材料の一つである。従って、その用途に応じて様々な性質が要求されることになり、紙自身はそれぞれの要求に沿った性質をもつように設計、製造されなければならない。本実験では、印刷と関連の深い吸水速度を制御するサイズ剤の役割を、吸水速度を測定して求める。なお、紙は（特に）湿度によって物性値が変化するので、物性測定の実験環境は、23°C、相対湿度 50%である。

紙を構成するセルロースは親水性であるので、パルプのみで作った紙は非常によく水を吸う。しかし印刷や筆記などに用いる紙は吸水性を適度な状態にする必要があるため、必ずにじみ止めの薬品（サイズ剤）を加えてある。たとえば、オフセット印刷などではインクと同時に湿し水と呼ばれる水が紙に転移するのでこの湿し水が適度な速さで吸収されないと次のインキがのらない。又インクジェット用紙は、初期の吸収速度が速い方が横方向にインキがにじまないで印字品質がよくなる。このように水の吸収性は重要な紙の印刷適性の 1 つであり、サイズ度を正確に評価し制御することは、紙の品質管理上非常に重要である。

サイズ度の簡便な評価法としてはステキヒト法、コップ法などがあるが、これらはバルクとしての紙の吸水性を測るものである。印刷に近い状態で、紙の表面付近の、水と接触直後の吸水量を測定する方法としてブリストー法がある。本実験ではこれをさらに改良した動的走査吸液計で初期吸水速度の測定を行う。

2. 実験

試料：前実験で調製した下記のシートそれぞれ3枚ずつ。

A；弱サイズシート

B；強サイズシート

装置：はかり、マイクロメータ、動的走査吸液計

器具：裁断機、定規

坪量、厚さ、密度測定操作：

(1)すべての試料が区別できるように番号を端の方に小さく書く。A-1, A-2, A-3, B-1, B-2, B-3と書く。

(2)6枚すべてのシートについて質量を測定する。

(3)6枚すべてのシートについてマイクロメータを用いて厚さを測定する。マイクロメータの0点を調整し、試験片を円板上にのせ、上部円板を試験片から約0.6mmの位置から落下させて厚さを読み取る。1枚のシートにつき3点を測定する。

(4)1枚のシート面積は200 cm²なので上の測定値から坪量(g/m²)、密度(g/cm³)を全てのシートに対して計算する。

*ここで求める坪量は、風乾坪量である。

ブリストー法

これらの限界を克服する方法として「ブリストー法」が考案された。この方法では小さな開口部をもつ容器に一定量の液体を入れ、開口部を紙面に接触させながら一定の速度で動かし、液体が広がった部分の面積を測る。開口部の長さ（走査する方向に平行の寸法）を走査速度で割ったものが接触時間になるので、ミリ秒オーダーの非常に短時間での挙動を知ることができる。

動的走査吸液計（dynamic scanning absorptometer; DSA）を用いていくつかの紙試料で水の吸収挙動を調べる。

2-1 吸水性測定試験

- (1) 各試料を試験機のステージに載せ磁石で固定する。
- (2) プログラム上でファイル名、走査速度を決める。通常は強サイズ紙モードで行う。
- (3) 毛細管に十分液体が満たされていることを確認して走査を開始する。
- (4) データファイルからブリストーのプロットを書く。
- (5) データファイルには、数行の実験条件のあと（無視）、接触時間(ms)、吸水量(g/m²)のデータが約 20 組記録されている。このデータはあとで ホームページに載せるのでダウンロードすること。

2-2 解析

多孔性固体への液体の浸透量は 1 次近似として接触時間の平方根に比例することが知られており、Lucas-Washburn の式（次式）が成り立つ。この式から横軸に紙と水の接触時間の平方根を取り、縦軸に単位面積当たり吸収されて液体の量を取ると直線となる。

$$h = \sqrt{\frac{\gamma t \cos \theta}{2\eta}}$$

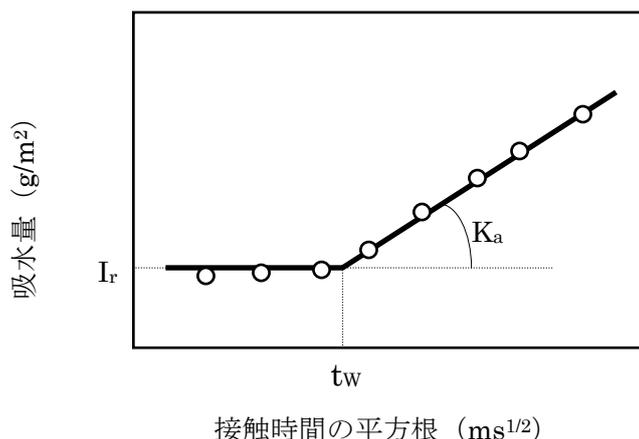
γ : 表面張力 r : 毛管半径 t : 接触時間
 θ : 接触角 η : 液体の粘度

しかし、水が紙に吸収する場合は、繊維が膨潤したり、サイズ効果により接触角が変化したり（大から小へ）するのでサイズ紙の場合次のような変化を示すのが一般的である。

図を参照する。ブリストープロットでの直線的な上昇部の傾きを「吸収係数」(K_a)という。これが真の浸透過程に相当する。

強サイズ紙に水が浸透する場合には、この挙動が現れるまでに一定の遅れがある。これを「濡れ時間」（あるいは「濡れ遅れ」）(t_w)という。実際にはこの濡れ時間に相当する部分にははっきりとした水平な直線にならないことも多いので、ほぼ水平と思われる部分を目分量で決めてよい。表面に凹凸があるとそれを埋めるのに必要な液体量は接触時間が非常に短い時も常に転移量として現れ、全体が縦軸方向にシフトする。この高さを「粗さ指数」(I_r)という。この実験で使用するインクジェット用紙や膨潤性のある試料では、初期に極めて速い吸収が起こるので濡れ時間が現れないことが多い。

実験データから以上の 3 つの量を求め、その意義を考察すること。ただし、濡れ時間が読み取れないものは「濡れ時間はない」としてよい。



3. 考察

★サイズ剤と吸水速度の関係